

⑫公開特許公報(A) 平3-237617

⑬Int.Cl.⁵

G 11 B 5/708

識別記号

庁内整理番号

7177-5D

⑭公開 平成3年(1991)10月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮発明の名称 研磨剤塗料

⑯特 願 平2-32059

⑰出 願 平2(1990)2月13日

⑱発明者 牛込恒 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳代理人 弁理士 栗野重孝 外1名

明細書

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は磁気記録媒体の作製に有用な研磨剤塗料に関する者である。

従来の技術

近年、研磨剤塗料は磁気記録媒体（ビデオテープ、オーディオテープ、フロッピーディスク、等々）を作製するための磁気塗料に広く使用されている。即ち、磁気記録媒体にとって走行耐久特性の向上のために不可欠な材料である研磨剤（アルミナ、酸化クロム、ベンガラ、等々）は、粉体のまままで磁性塗料の調製に用いられることは少なくなってきた、あらかじめ塗料化（ペースト化、あるいはスラリー化）して磁性塗料と混合するのが一般的となってきた。その理由として、研磨剤を益々高分散させる必要があることや、粉体のままの研磨剤は分散機の内壁が分散用ビーズを摩耗するために、あらかじめ研磨剤を塗料化して添加した方が仕上がりビデオテープのD.O.（ドロップ・アウト）が少なくなるなどの、数々利点

1. 発明の名称

研磨剤塗料

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナ、ポリウレタン樹脂、有機リン酸化合物、および有機溶剤からなることを特徴とする研磨剤塗料。

(2) 有機リン酸化合物が下記の構造式で示されるものであることを特徴とする請求項(1)記載の研磨剤塗料。



ただし、R：アルキルまたはアルキルアリル基、n：エチレンオキサイド・付加モル数、R'：HまたはR-(CH₂-CH₂O)_n基である。

(3) 有機リン酸化合物の酸価およびH.L.B.の値が各々、酸価が70～100、且つH.L.B.が6.8～9.8であることを特徴とする請求項(2)記載の研磨剤塗料。

があるからである。更に、研磨剤塗料は一度に多量の塗料として調製し長期間保存して使用するものであるから、塗料としての分散性はもちろんもちろんのこと、時間経過に対して塗料性状が変化しない分散安定性も強く要求されることは言うまでもない。従来の研磨剤粒子と樹脂と有機溶剤だけからなる研磨剤塗料では、分散安定性が悪く、長期間の保存の後では研磨剤粒子が分離・洗浄し、再分散を必要としたり、再分散によっても特性が回復しない場合には実用に供し得ないという課題があった。

発明が解決しようとする課題

研磨剤塗料としての上記の課題は、従来の研磨剤塗料としての構成である、研磨剤粒子、樹脂、有機溶剤だけでは分散安定性が充分でないことがある。従って長期間の保存を可能とするためには、この分散安定性を改善することが課題となっていた。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために、本発明による研磨

剤塗料はアルミナ、ポリウレタン樹脂、酸価の値が70～110、且つH. L. B. の値が6.8～9.8である有機リン酸化合物、および有機溶剤から構成される。

作用

この有機リン酸化合物は一般的なエーテル型非イオン活性剤であるポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテルのリン酸エステルであり、その典型的な化学構造は次のようなものである。



R' : アルキルアリル基

n : エチレンオキサイド・付加モル数

R' : H または R (CH₂CH₂O)_n基

上記の構造式からなる有機リン酸化合物は、アルミナのAl-O結合が親水的な結合であり、従ってリン酸化合物のような極性の大きい官能基を持つものと適合性が良いと考えられる。更に、2

る。

実施例 1

予備実験として分散剤の選別のための沈降試験を行った結果を第1表に示す。試験管（内径13mm、高さ150mm）に、武田薬品工業製のポリウレタン樹脂（品番：XE-21）の溶液（N. V.（不揮発成分の重量比）=50.0%、溶剤メチルエチルケトン（以下、MEKと略記する。）、重量比）を0.3g注ぐ。次に、混合溶剤（MEK/トルエン/シクロヘキサン=3/2/1、重量比）を10.0g注ぐ。更に高純度α-アルミナ（住友化学（株）製、品番：AKP-50）を1.0gと分散剤を0.05g添加し溶剤が蒸発しないように試験管に栓をして超音波分散を30分間行い、冷暗所に静置して自然沈降試験を行った。結果は分散剤を添加しない比較例と比べて有機リン酸化合物（商品名ブライサーフ）を添加したものは良い結果となり、他の分散剤では効果はなかった。即ち、沈降開始より3時間以上でも分散安定性が自視判定で非常に良いもの（判定記号：○）と全く沈降してしま

本の長いエチレンオキサイドの鎖を持っていることに加え、末端がアルキルまたはアルキルアリル基であることもポリウレタン樹脂と馴じみ易くなると考えられる。このような分散剤を用いることによって、アルミナをポリウレタン樹脂で研磨剤塗料化する際により効率良く分散でき、しかも分離や沈降を起さない優れた分散安定性を持つ長期間保存が可能な研磨剤塗料を調製できる。研磨剤塗料の分散剤量は研磨剤の数重量%程度であり、研磨剤は磁性塗料中の磁性粉の数重量%が普通に用いられる量であるから、この分散剤が磁気記録媒体の物性特性に及ぼす悪影響は極めて小さい。アルミナ有機リン酸化合物の分散剤を用いてポリウレタン樹脂と有機溶剤で研磨剤塗料化を行う場合、前記のポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテルのリン酸エステルが一般的に有用である。特にこの分散剤の中でも、酸価とH. L. B. の値に好ましい範囲がある。

実施例

以下、本発明の一実施例について詳しく説明す

って著しく分散性が悪いもの（判定記号：X）、及び療法の中間のもの（判定記号：△）の3つに分けられ、分散剤としての良否が明らかとなった。

第 1 表

試料 No.	分散 剤の 種類、品番	判定	酸 価	H.L.B.
1-1	分散剤無し(比較例)	X	-	-
1-2	ブライサーフ - 7AL	△	70-95	5.6
1-3	" A207H	○	71-85	7.1
1-4	" A208B	△	160-185	6.6
1-5	" A208F	△	160-180	8.7
1-6	" A210G	○	95-110	9.6
1-7	" A212C	△	100-120	9.4
1-8	" A212E	△	80-95	10.3
1-9	ミリスチン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	X	-	-
1-10	トルエシ酸 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	X	-	-
1-11	レシチン酸	X	-	-
1-12	ヤシ油	X	-	-

(ブライサーフは、第一工業製薬錠製の商品名)

ここで酸価とは分散剤の1g中に含まれる遊離酸を中和するのに要するKOHのミリグラム数を示し、以下の方法で測定した。

試料となるブライサーフを正確に3.00gを三角フラスコに秤量し、中性溶剤約40mlを加えて完全に溶解させる。指示薬としてフェノールフタレン1%エチルアルコール溶液を数滴加え、0.5N-水酸化カリウムで滴定し、指示薬の色（淡い桃色）が1分持続するところを終点とする。酸価は次の式で算出する。

$$\text{酸価} = \frac{56.11 \times 0.5 \times F \times \text{滴定回数}}{3.00 \text{ (試料の g 数)}}$$

但し、F：水酸化カリウム溶液の力値

又、H. L. B. の値は分散剤の親水性・親油性のバランスを示す値であるが、次の非イオン活性剤に合う川上の式で算出した。

$$H. L. B. = 7.0 \times 11.7 \log \frac{M_w}{M_o}$$

[M_w : 親水基の分子量]
[M_o : 親油基の分子量]

第1表に示すように有機リン酸化合物は分散安定性に有効である。

実施例 2

1.6 lのアルミナ製ボット（分散用ビーズは径5mmのアルミナ材質）を用いて研磨剤塗料を調製した。分散は回転数60 rpmで30時間行った。研磨剤として実施例1と同様のAKP-50を用い、このアルミナの分散性の評価法として研磨剤塗料中のアルミナの平均粒径（Median値）の測定を行った。堀場製作所錠製の遠心沈降式自動粒度分布測定装置（CAPA-300）を用いて、下記の条件で測定した。

アルミナの密度3.99 g/cm³、希釈溶剤MEKの比重0.81 g/cc、同MEKの粘度0.44CPS、測定する粒径の範囲を2.0-0.1 μm(0.1 μm間隔)として遠心沈降の回転数を1500 rpmとした。次に調製した研磨剤塗料の沈降試験によって分散安定性を評価するために、沈降試験を行った。

即ち、下記に示すように試料となる研磨剤塗料を1.15 g秤量し、混合有機溶剤（MEK/トルエ

ン/シクロヘキサン=3/2/1、重量比）の10.3gと混合し、試験管（内径13mm、高さ150mm）に採取した。溶剤が蒸発しないように試験管に栓をして超音波分散を5分間行い、冷暗所に静置して自然沈降試験を行った。この沈降試験の結果は、分散安定性の目視判定を5段階表示とし、極めて分散安定性の良いもの（記号：○）から全く安定性が悪くすぐに沈降してしまうもの（記号：××）、即ち、○、○、△、×、××をあらかじめ作成している5段階の限度見本と照合して判定した。本実施例2に於いて、研磨剤塗料の材料の仕込みは以下のとおりである。

アルミナ（住友化学錠製、品番：AXP-50）

… 371 g

分散剤（第一工業製薬錠製、ブライサーフ（商品名）… 18.55 g

ポリウレタン樹脂（武田薬品工業錠製、品番：XE-21）の溶液（N.V.=50.0%，MEK溶剤）… 111.3 g

混合有機溶剤（MEK/トルエン/シクロヘキ

サノン = 3 / 2 / 1、重量比) … 56.3 g

これらの材料を一括仕込みとした。得られた結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試料 No.	分散剤の種類、品番	Median 値 (μm)	沈降時間 (h r.)			
			1	10	20	30
2-1 分散剤無し (比較例)		0.33	×	×	×	×
2-2 プライサー A L		0.29	○	△	×	×
2-3 " A207H		0.25	◎	◎	◎	◎
2-4 " A208B		0.29	○	△	×	×
2-5 " A208F		0.29	△	△	×	×
2-6 " A210G		0.25	◎	◎	◎	◎
2-7 " A212C		0.29	△	△	×	×
2-8 " A212E		0.29	△	△	×	×

Median 値の $0.25 \mu m$ は研磨剤 A K P - 50

の 1 次粒子のサイズと同程度であり、充分に分散されていることがわかる。このことは、電顕写真的観察からも、プライサーの各品番の中でも特に品番： A 207H と A 210G が秀れている。この理由として、酸価と H. L. B の値がアルミナとポリウレタン樹脂の両方にバランスがとれているせいと考えられる。即ち、酸価の値としては 70 ~ 110 の間が良く、同時に H. L. B としては 6.8 ~ 9.8 の間が良いことが判る。

実施例 3

研磨剤塗料の大量調製のために、アルミナで内壁をコートしたボールミルタイプの分散機である井上製作所製の 50 ℥ ベブルミル (機種 : P B M - 50、分散用ビーズは 25 μm 径のアルミナビーズを 60 kg) を用いて分散実験を行った。材料の仕込みは下記に示す通りで一括添加とし分散時間は 60 時間とした。

アルミナ (住友化学製、品番 : A K P - 50)
… 15000 g

分散剤 (第一工業製薬製、プライサー …

225 g

ポリウレタン樹脂 (武田薬品工業製、品番 : X E - 21) の溶液 (N. V. = 50.0%、M E K 溶剤) … 4500 g

混合有機溶剤 (M E K / トルエン / シクロヘキサン = 3 / 2 / 1、重量比) … 2275 g

本実施例ではアルミナに対する分散剤の量は実施例 1, 2 の場合の 5 重量 % に変えて、1.5 重量 % とした。

Median 値の測定、および沈降試験の方法は実施例 2 と同様の方法で行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試料 No.	分散剤の種類、品番	Median 値 (μm)	沈降時間 (h r.)			
			1	10	20	30
3-1 分散剤無し (比較例)		0.29	△	△	×	×
3-2 プライサー A207H		0.26	◎	◎	◎	◎
3-3 " A210G		0.25	◎	◎	◎	◎

第 3 表の結果から明らかなように分散剤としての有機リン酸化合物は有用であり、特に第一工業製薬製の商品名プライサーに代表されるような前記の構造式をもつボリオキシエチレンアルキル (またはアルキルアリル) エーテルのリン酸エステルは有用である。その中でも分散安定性は分散剤の酸価や H. L. B. の値によって効果が顕著になる。即ち、酸価としては 70 ~ 100、H. L. B. としては 6.8 ~ 9.8 の値が望ましい。両方の範囲の値を共に満たす A 207H、および A 210G は特に顕著な効果を示すことが判る。

実際に試験 No. 3-2、および 3-3 で調製した研磨剤塗料を塗料調製後 6 ヶ月を経て用いて試作したビデオテープでは、特性上の課題が認められなかった。即ち、研磨剤塗料の分散安定性の不充分さに起因する。アルミナ量の組成のズレや、凝集塊、異常な D. C. (ドロップ・アウト)、スチール特性の不良などは起こらなかった。密栓して厳重に冷暗所で静置保管している研磨剤塗料の塗料としての特性は調製後 6 ヶ月放置したものに

ついてもほとんど変化してはいなかった。

発明の効果

以上、述べたようにアルミナとポリウレタン樹脂で研磨剤塗料の分散調製を行う際には、分散剤として有機リン酸化合物が有用であり、特にポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテル構造をもつリン酸エステルが優れている。磁気記録媒体、特にビデオテープに於いては、研磨剤はアルミナが主流であり高性能ビデオテープでは高純度の α -アルミナが広く使れている。他方、バインダー樹脂としてはポリウレタン樹脂が不可欠であり、本発明のような適切な分散剤を用いて分散性と、分散安定性の良い優れた研磨剤塗料を調製できることは、磁気記録媒体の作製のみならず他の分野にも広く応用できることは言うまでもない。又、研磨剤はアルミナのみならず、酸化クロムやベンガラの場合でも各々、適切な分散剤と樹脂、および有機溶剤を選べば優れた研磨剤塗料が調製できることは言うまでもない。

代理人の氏名 弁理士 粟野重孝 ほか1名